



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04328257 A**(43) Date of publication of application: **17.11.92**

(51) Int. Cl.

H01M 4/52**H01M 4/32**(21) Application number: **03187097**(22) Date of filing: **25.04.91**(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

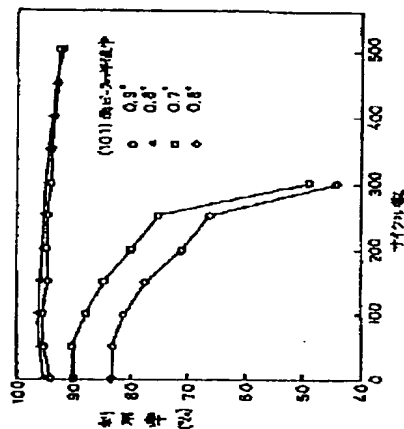
(72) Inventor:
ISAWA KOJI
MIYAMOTO KUNIHICO
TERAOKA HIROHITO
HATA KATSUYUKI

(54) PASTE TYPE NICKEL POLE**(57) Abstract:**

PURPOSE: To increase an active material utilization factor, improve cycle performance, and obtain a long-life paste type nickel electrode by using nickel hydroxide which is diffracted by an X-ray to have a half-value width of $0.8^\circ/2\theta$; or more so as to increase a ratio of β -NiOOH crystals.

CONSTITUTION: A paste type nickel electrode is composed of a metal porous body for a substrate, and active material mainly comprising nickel hydroxide filled in it. Nickel hydroxide is put sedimentarily in pH-controlled neutralizing liquid to produce that having a small crystallization of a half-value width of $0.8^\circ/2\theta$; or more at the 101 surface peak for X-ray diffraction to be active material. The paste type nickel pole also includes metal cobalt or cobalt oxide which is not be eutectic with nickel hydroxide.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



特開平4-328257

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl.³

H 0 1 M 4/52

4/32

識別記号

庁内整理番号

8222-4K

8222-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号

特願平3-187097

(22) 出願日

平成3年(1991)4月25日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 石和 浩次

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72) 発明者 宮本 邦彦

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(72) 発明者 寺岡 浩仁

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

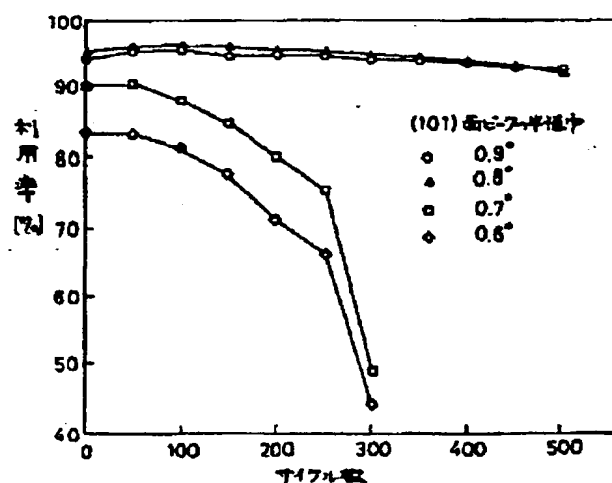
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベースト式ニッケル極

(57) 【要約】

【目的】 本発明は水酸化ニッケルをX線回折し、半価幅が $0.8^\circ/2\theta$ 以上であるものを用い、 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 結晶の比率を増やし、活物質の利用率を高め、サイクル性能を向上させ、長寿命のベースト式ニッケル極を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は金属多孔体を基板とし、水酸化ニッケルを主とする活物質を充填したベースト式ニッケル極である。本発明は該水酸化ニッケルをpHを調整した中和液で沈澱させ、X線回折における(101)面ピークの半価幅が $0.8^\circ/2\theta$ 以上になる結晶性の小さいものを製造し、活物質としたものであり、かつ水酸化ニッケルと共晶しない金属コバルトもしくはコバルト酸化物を含有しているベースト式ニッケル極である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元構造を有する金属多孔体を基板とし、水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を主体とする活物質を充填してなるペースト式ニッケル極において、該水酸化ニッケルは、X線回折における(101)面ピークの半価幅が $0.8^\circ/2\theta$ 以上である結晶性の小さいものであり、かつ、水酸化ニッケルと共晶しない金属コバルトもしくはコバルト酸化物を含有していることを特徴とするペースト式ニッケル極。

【請求項2】 該水酸化ニッケルが、カドミウムもしくは亜鉛金属と共晶していることを特徴とする請求項1記載のペースト式ニッケル極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカドミウム、亜鉛、水素吸蔵合金等を負極とするアルカリ蓄電池用のペースト式ニッケル極に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来アルカリ蓄電池用ニッケル極としては、例えばカーボニルニッケルをパンチドメタル上に焼結成形した基板に硝酸ニッケル等のニッケル塩を水溶液の形で充填後、アルカリ液中で水酸化ニッケルに転化した、いわゆる焼結式が主流であった。焼結式の利点として、基板であるカーボニルニッケルの焼結体が孔径数 $\sim 10\mu\text{m}$ の非常に微細な細孔構造であるため、元来不導体である水酸化ニッケルの集電能力に優れていることが挙げられる。反面ニッケル極全体に占める基板体積の比率が20%程度必要であり、その分活物質の充填量が制限されてしまい、ニッケル極としての容量密度が450mAh/cc程度しか得られないという欠点があった。

【0003】 これらの欠点を改良する試みとして、ペースト式ニッケル極が提案されている。ペースト式ニッケル極は孔径 $100\sim 500\mu\text{m}$ のスポンジ状あるいはフェルト状金属多孔体を基板とし、この基板の孔に粉末状水酸化ニッケルを適当な溶媒やバインダーでペースト状に調製したものを充填し、乾燥、加圧して得られるものである。また、ニッケル極全体に占める基板の体積比率を10%未満に低下させることができるため、活物質の充填量を増加することが可能となり、同容量密度に換算すると600mAh/cc程度まで向上することができる。このペースト式ニッケル極に使用される前記粉末状水酸化ニッケルは原理的には焼結式と同様に硝酸ニッケル、硫酸ニッケル等のニッケル塩の水溶液を過剰の苛性ソーダや苛性カリ等のアルカリ水溶液と、直径 $1\sim 10$ ミクロンの粒子を生成させるように反応させ、沈澱物を水洗、乾燥して得られるものが一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記方法にて作製したペースト式ニッケル極には数々の問題点が存在する。とりわけ、充放電を行った際の水酸化ニ

2

ケルの利用率が小さいという問題、充放電サイクルによる活物質の膨潤が著しく顕著なものである問題が挙げられる。このような問題を生ずる原因として基板の集電性能の差が挙げられる。前記の通り焼結式基板の孔径が数 $\sim 10\mu\text{m}$ であるのに対し、ペースト式の基板であるスポンジ状及びフェルト状金属多孔体は $100\sim 500\mu\text{m}$ と数十倍も大きい。すなわち反応の際の活物質中の電荷移動距離が長くなってしまい、抵抗による分極が大きくなる傾向にある。分極の大きい電極における欠点として放電電圧の低下ならびに充電中に不可逆な充電生成物を生ずることが挙げられる。この不可逆な充電生成物は一般に $\gamma\text{-NiOOH}$ として知られており、正常なニッケル極の充電生成物である $\beta\text{-NiOOH}$ と比較して放電されにくく、また結晶がC軸方向に伸びた形態のため活物質の膨潤を生じ易いことが知られている。すなわち焼結方式とペースト方式を比較すると水酸化ニッケルとして同じものを使用した場合、基板の集電能力の違いに起因してペースト方式は利用率低下や活物質の膨潤をおこし易い欠点があり、その原因は不可逆な充電生成物である $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成が大きく関与していると言うことができる。

【0005】 この問題に対する対策として、焼結式においても広く知られていたコバルト化合物の添加をペースト方式に、例えば特公昭57-5344、特公昭60-60449に示される様に金属コバルト、特開昭61-138458に示される様に一酸化コバルトといった導電性に優れた形態のコバルトを配合することで、分極を抑制する試みが広く行われている。また特開平1-260762、特開平2-30061に示される様に水酸化ニッケルの結晶中にカドミウムまたは亜鉛等を共晶状態にして添加する試みも同様に行われている。しかしながら何れの方法も上記問題に対して十分な対策とは言えず、例えば利用率に関しても焼結式が95%以上であるのに対しペースト式では90%前後が限界であり、サイクル寿命に関しても焼結式が500サイクル以上であるのに対しペースト式が300サイクル前後と劣っているのが現状で、これらの問題がペースト式ニッケル極の普及を妨げる大きな障害となっていた。

【0006】 本発明は前記従来の問題を解決するためになされたもので、高利用率でかつ長寿命のペースト式ニッケル極を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は三次元構造を有する金属多孔体を基板とし、化学式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であらわすことのできる水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填してなるペースト式ニッケル極において、上記水酸化ニッケルは、X線回折における(101)面ピークの半価幅が $0.8^\circ/2\theta$ 以上である結晶性の小さいものを使用し、かつ上記水酸化ニッケルと共晶状態を形成しない金属コバルトあるいはコバルト酸化物を活物質中

に含むことを特徴とするペースト式ニッケル極である。

【0008】前記三次元構造を有する金属多孔体としてはスポンジ状ニッケルやフェルト状ニッケルを挙げることができる。前記水酸化ニッケルの製造方法としては硝酸ニッケルや硫酸ニッケル等のニッケル塩の水溶液と苛性ソーダや苛性カリ等のアルカリ水溶液との中和反応で得られるが、反応雰囲気中のpHを調節することにより、同じ水酸化ニッケルでもX線回折における(101)面ピークの半値幅の異なる結晶を得ることができる。

【0009】さらに水酸化ニッケルにカドミウム、亜鉛から選択された金属元素を共晶状態で添加、および金属コバルト、水酸化コバルト、一般化コバルトを添加することにより性能が向上する。

【0010】

【作用】同じ水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であっても結晶性の大小により、 $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成度合いが異なる傾向にある。それは充電時の反応で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 結晶は電解液界面のプロトン移動の自由度が結晶化の大小により異なり、結晶性の小さいものの方がプロトン移動の自由度は高い傾向にあり、反面プロトン移動の自由なもののほど $\gamma\text{-NiOOH}$ を生成しやすい傾向にあることから、全体的には結晶性の大きな $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は $\gamma\text{-NiOOH}$ を生成しやすいとすることができる。

【0011】 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶性を示す尺度としては数々の方法があるが、発明者は特にX線回折を行ったときの(101)面、 $\text{Cu K}\alpha$ 管球を使用した場合2 θ 値で38.7付近に見られるピークの半値幅との間に高い相関性を見だして本発明を作成した。充電時に $\beta\text{-NiOOH} + \gamma\text{-NiOOH}$ 量に対する $\gamma\text{-NiOOH}$ の比率が小さいほど、ニッケル極の利用率は高く、また活物質の膨潤度合いが小さいため、サイクル寿命が大きい傾向にある。

【0012】

【実施例】以上本発明の効果を実施例により詳細に説明する。まず主活物質である水酸化ニッケルを下記の方法で調製した。反応雰囲気中のpHが一定に管理された環境下で硫酸ニッケル水溶液と苛性ソーダ水溶液を順次投入し、結晶成長、水洗、乾燥を経て、粒径1~30 μm の水酸化ニッケルを作製した。反応雰囲気中のpH値を4種類にさせることにより結晶性の異なる $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を4種類得ることができた。

【0013】この水酸化ニッケルを島津製作所(株)製XD-34型X線回折分析装置に $\text{Cu K}\alpha$ 管球およびグラフィートモノクロメータを装着して結晶性を測定したところ、(101)面を示す38.7°付近のピークの半値幅が0.9、0.8、0.7、0.6°に相当するチャートを示した。チャートの一例を図1に示す。この水酸化ニッケル100重量部に対して一酸化コバルト10重量部、カルボキシメチルセルロース0.3重量部を水30重量部と共に混練してペースト状に調製後、この

ペーストを孔径300 μm のスポンジ状ニッケル多孔体に充填し、乾燥、加圧、リード溶接を経て、本発明のペースト式ニッケル極を作製した。

【0014】このペースト式ニッケル極をペースト式カドミウム極、ナイロン製セパレータと共に捲回して電池缶に挿入し、AAサイズのニッケルカドミウム蓄電池を作製し、0.3C充電/1C充電の充放電サイクルを500サイクル行った。その時のサイクル数に対するニッケル極理論容量に対する利用率の推多を図2に示す。

【0015】次に500サイクル終了後の電池を充電状態で分解し、ニッケル極を取り出し粉碎処理して同様にX線回折分析を行い、2 θ で13°付近に見られる $\gamma\text{-NiOOH}$ のピーク高さ(P- γ)と、19°付近に見られる $\beta\text{-NiOOH}$ のピーク(P- β)を測定し、(P- γ)/(P- γ + (P- β))の値から全体中の $\gamma\text{-NiOOH}$ の比率を算出した。上記半値幅に対する $\gamma\text{-NiOOH}$ の比率を図3に示す。

【0016】図2によると、(101)面ピークの半値幅が0.9、0.8°の水酸化ニッケルを使用したニッケル極の場合、利用率が95%と高く、かつ500サイクルを経ても利用率の変化がほとんど見られない。図3の $\gamma\text{-NiOOH}$ 比率も20%未満と小さい傾向にある。これに対し、0.7、0.6°のものは利用率が最も高く90%であり、しかもサイクル中の低下が著しく300サイクル付近で初期の50%未満に低下している。これに対応して $\gamma\text{-NiOOH}$ 比率は40%~80%と非常に高い傾向にあり、活物質膨潤による電解液の偏在を起こしていた。

【0017】本実施例はコバルト系の添加剤として一酸化コバルトを使用した。代用として金属コバルトや水酸化コバルト等のコバルト酸化物を使用しても同様な効果が得られる。またここでは詳細な結果を示さないが、水酸化ニッケルにカドミウムまたは亜鉛を3~7重量%共晶添加したペースト式ニッケル極においては700サイクルの経過後も利用率の変化は見られず、良好な特性を示した。

【0018】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば水酸化ニッケルの利用率が高くかつ長寿命のペースト式ニッケル極を得ることができ、その工業的価値は大である。

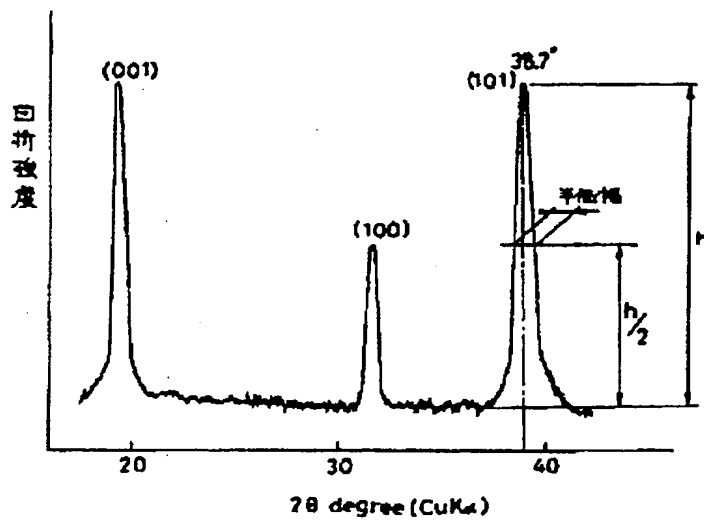
【図面の簡単な説明】

【図1】水酸化ニッケルのX線回折分析のチャート図である。

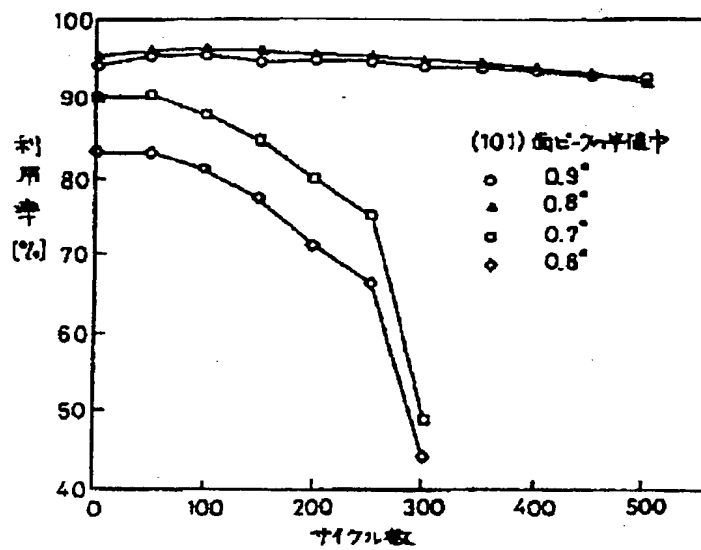
【図2】本発明のニッケル極を使用した電池の充放電サイクルとニッケル極の活物質の利用率との関係図である。

【図3】水酸化ニッケルの半値幅と500サイクル後の $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成比率とを示した図である。

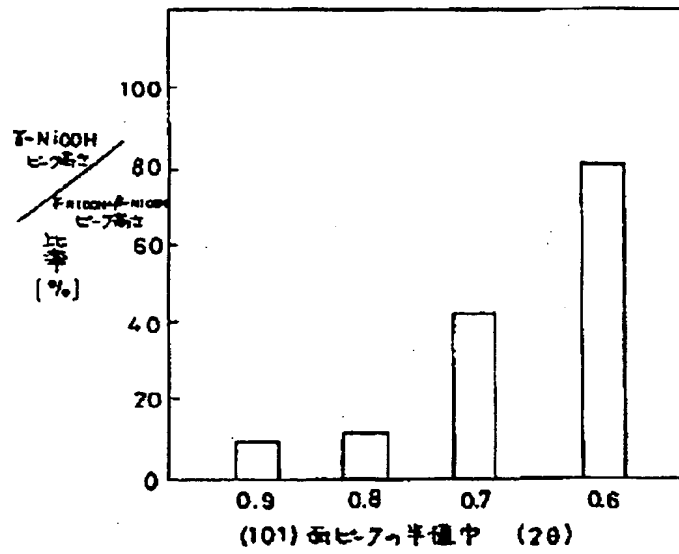
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 秦 勝幸

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝
電池株式会社内